

PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, TRANSFER MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD

Publication number: JP2002357901

Publication date: 2002-12-13

Inventor: WAKATA YUICHI; TANAKA MITSUTOSHI; YAMAMOTO MIZUKI

Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- international: G03F7/033; C08F212/14; C08F220/34; C08F220/58; G02B5/20; G03F7/004; G03F7/11; G03F7/40; G03F7/033; C08F212/00; C08F220/00; G02B5/20; G03F7/004; G03F7/11; G03F7/40; (IPC1-7): G03F7/033; C08F212/14; C08F220/34; C08F220/58; G02B5/20; G03F7/004; G03F7/11; G03F7/40

- european:

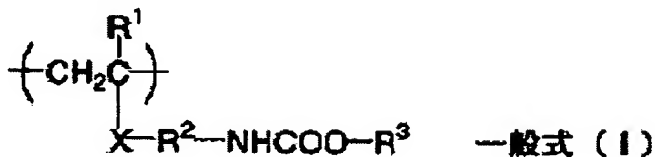
Application number: JP20010164201 20010531

Priority number(s): JP20010164201 20010531

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002357901

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition or a transfer material being developable with a low alkaline developing solution even in the case of any of positive type and negative type photosensitive resin compositions or a photosensitive resin layer transfer material, having high resolution giving a pattern having excellent removing solution resistance after heat curing and exhibiting excellent aging stability of a photosensitive material. **SOLUTION:** In the photosensitive resin composition which contains at least an alkali-soluble binder and a photosensitive component and is solubilized or insolubilized by irradiation with light, the alkali-soluble binder is a copolymer having at least a structural unit having a carboxyl group and a structural unit of formula (I).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【物件名】

刊行物 3

【添付書類】



刊行物 3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-357901

(P2002-357901A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-リ-ト*(参考)
G 0 3 F 7/033		G 0 3 F 7/033	2 H 0 2 5
C 0 8 F 212/14		C 0 8 F 212/14	2 H 0 4 8
220/34		220/34	2 H 0 9 6
220/58		220/58	4 J 1 0 0
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 24 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-164201(P2001-164201)		
(22) 出願日	平成13年 5 月31 日(2001. 5. 31)		
(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中宿210番地		
(72) 発明者	岩田 裕一 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内		
(72) 発明者	田中 光利 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内		
(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳 (外 3 名)		
最終頁に続く			

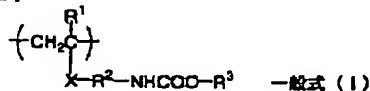
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、転写材料、及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ポジ型、ネガ型の何れの感光性樹脂組成物、又は感光性樹脂層転写材料においても弱アルカリ性現像液による現像が可能で、解像度が高く、熱硬化処理後の剥離液耐性に優れたパターンが得られ、かつ感材の経時安定性にも優れた感光性樹脂組成物或いは転写材料を提供する。

【解決手段】 少なくともアルカリ可溶性バインダー及び感光性成分を含み、光照射によって可溶化或いは不溶化する感光性樹脂組成物において、該アルカリ可溶バインダーが、少なくともカルボキシル基を有する構造単位と下記一般式 (I) で表される構造単位とを有する共重合体であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化1】



(2)

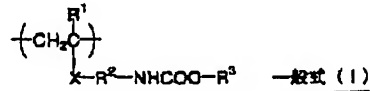
特開 2002-357901

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともアルカリ可溶性バインダー及び感光性成分を含み、光照射によって可溶化或いは不溶化する感光性樹脂組成物において、該アルカリ可溶性バインダーが、少なくともカルボキシ基を有する構造単位と下記一般式 (I) で表される構造単位とを有する共重合体であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化 1】



【式 (I) 中、R¹ は水素原子又はメチル基を表し、R² は単結合或いは炭素数 1～10 の 2 価の炭化水素基（該炭化水素基は直鎖、分岐、或いは環構造を形成してもよく、また、途中にエーテル、エステル結合を介してもよい）を表し、R³ は炭素数 1～18 の置換基を有してもよい炭化水素基、-N=C(R⁴)R⁵（ここで、R⁴ と R⁵ は水素原子、炭素数 1～18 の置換基を有してもよい炭化水素基（但し、R⁴ と R⁵ は同時には水素原子にならない）、また R⁴ と R⁵ で環を形成してもよい）を表し、X は -CO-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、フェニレン基を表す。）

【請求項 2】 請求項 1 において、該感光性成分が、エチレン性不飽和結合を 2 個以上有する化合物と光重合開始剤又は光重合開始剤系の組み合わせであるネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 において、該感光性成分が、1, 2-キノンジアジド系の感光性物質であるポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかにおいて、該アルカリ可溶性バインダーが、少なくともカルボキシ基を有する構造単位を 5～50 モル%、及び一般式 (I) で表される構造単位を 5～80 モル% 有する共重合体である感光性樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる層を、仮支持体上に設けたことを特徴とする感光性樹脂層転写材料。

【請求項 6】 仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層、中間層、請求項 1～4 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる層を、この順に設けた転写材料。

【請求項 7】 透明導電性配線を有する基体上に、請求項 1～6 のいずれかに基づく組成物層を設けた後で、パターン露光し、現像により基体上に感光性樹脂層のパターンを形成し、更に全面を紫外線で露光後、150℃以上に加熱することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 8】 カラーフィルター層の上又は下に透明導電性配線を有する基体に、請求項 1～7 のいずれかに基づく組成物層を設けた後で、パターン露光し、現像により基体上に感光性樹脂層のパターンを形成し、全面を紫

外線で露光後、150℃以上に加熱する画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂組成物、転写材料及び画像形成方法に関し、特に液晶表示素子等のパネル用スペーサーや絶縁膜、カラーフィルター上の配向分割制御材や平坦化用オーバーコート材等を形成するための樹脂組成物、この樹脂組成物層を有する転写材料、ラミネート方式により前記構造物を製造するのに好適な画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、透明性の約 5 ミクロンから約 20 ミクロンの解像度と約 1 ミクロンから約 10 ミクロンの高さの微細な構造体形成のニーズが拡大している。たとえば、カラーフィルター用マイクロ集光レンズ、液晶ディスプレイパネル用スペーサー、ハイパーチャージャー方式（以下 HA 方式と省略する）液晶ディスプレイ用の絶縁膜、カラーフィルターオンアレイ方式（以下 COA 方式と省略する）液晶ディスプレイ用絶縁膜、カラーフィルター上の配向分割用構造体、プラズマアドレス方式液晶ディスプレイ用液晶配向制御材、カラーフィルター上の平坦化用オーバーコート材などである。

【0003】これらの目的には従来、ポジ型感光性物質にエポキシ架橋剤を添加した樹脂組成物、ネガ型感光性物質にエポキシ架橋剤を添加した樹脂組成物等のように、感光性成分と架橋剤と樹脂又は架橋性樹脂の成分からなるものが用いられてきた。

【0004】例えば、特開平 3-223702 号明細書には、アルカリ可溶性樹脂、感光剤として 1, 2-ナフトキノジアジドスルホン酸エステル、熱硬化剤および溶剤から成るレンズ形成用ポジ型感光材料が請求されている。架橋剤としてはアルキロールメラミン系架橋剤が挙げられている。この材料を用いてカラーフィルター上に、塗膜を形成後、フォトリソグラフィーによりパターン形成し、100℃から 160℃で 1 から 30 分程度の時間加熱処理することでマイクロ集光レンズが形成できるとの記載がある。

【0005】また、特開平 5-158232 には、ヒドロキシステレンとメチルメタクリレートとの共重合体とキノンジアジド基含有化合物と熱硬化性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト組成物が請求されており、光照射、現像によりパターン形成後、紫外線全面照射後に 100℃から 300℃で 2～15 分間の加熱処理を行って、パターンを流動化し半円球状のマイクロレンズを形成する方法が記載されている。熱硬化性樹脂としてはメラミン樹脂、尿素樹脂、アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化尿素樹脂が挙げられている。

【0006】また、特登 2947350 には、液晶セル基板上にジグザグの突起パターンを形成し、その上に液晶配向膜を形成すると配向分割が実現される結果、液晶

(3)

特開 2002-357901

3

ディスプレイにおける視野角が改良されるとの技術開示がある。突起パターン形成材料としてはノボラック型フォトリソレジストが用いられている。また、突起パターンの断面が楕円（シリンダ）形の突起パターンにより安定した配向が得られることが記載されている。しかしながら、突起パターン形成材料として、ノボラック型フォトリソレジストを用いた場合は、ベーク後の楕円状突起パターンには軽微な着色や耐熱性、耐薬品性不足の問題があった。これらの組成物により、形状と透明度に優れたマイクロレンズや突起パターンが形成可能ではあるが、メラミン樹脂などの架橋剤を含まない場合は耐熱性や、耐溶剤性に問題があり、公知の架橋剤を含む場合は感光性組成物の保存安定性が不十分であるため、実用に際し不具合があった。

【0007】米国特許5641974には、HA方式の液晶ディスプレイを実現するため、TFTアレイ基板上に絶縁性の透明樹脂の構造体を形成する方法が提案されている。その例としては、透明電極とドレイン間の接続のため、コンタクトホール形成を行うためにネガ型の感光性樹脂として誘電率の約5以下のベンゾシクロブテン（BCB）や透明な光重合感光性樹脂の使用が記載されている。米国特許5994721には、絶縁性のカラーフィルターをTFT基板側に形成する事により、高開口率を実現するCOA方式の液晶ディスプレイが記載されている。また無色透明な絶縁性感光性樹脂層をカラーフィルター層の上に形成する方法も記載されている。特開平11-323057にはアクリル系共重合体と酸性基含有モノマー／アクリルメタクリレート共重合体、感光性化合物及び溶剤を含有する液晶ディスプレイ用のスペーサー用又は保護層用放射線硬化性組成物が記載されている。

【0008】これらのネガ型感光性樹脂は透明性や、絶縁性は優れるが、エッチングレジストの剥離工程で用いられる有機溶剤系剥離液に対する耐性（耐薬品性）が不十分であった。特開昭59-151152には重合体酸バインダーと多官能モノマーと光開始剤とアルデヒド縮合樹脂前駆体からなる組成物が提案されている。この組成物から得られる硬化膜は透明性や、耐薬品性も優れているが、やはり組成物の保存安定性が不足している。

【0009】一方、あらかじめフィルム支持体上に感光性組成物を塗布乾燥し、フィルムレジストとして提供し、それを用いて基板上に感光性層を転写して基板上に感光性層を施す方法は、転写法と呼ばれ、高生産性と高品質での薄膜形成が可能である。このタイプの材料を使用した方法が特開平10-97061や特開平10-206888に記載されている。つまりオーバーコートフィルム（ネガ型）をラミネート法によって貼着し、パターンニングを行うことに特徴のある層間絶縁膜を形成する方法が開示されている。

【0010】この様な特徴を有する転写法であるが、従

4

来のポジ型のフォトリソレジストでは未だ実用的なものが無かった。この原因は、これまでのポジ型がフェノールノボラック樹脂を主成分として1, 2-ナフトキノンジアドスルホン酸エステルを感光性成分とするものが殆どであったために、膜質が脆く、柔軟性に欠けるため、フィルム状の塗膜としてロール状の製品とすることに難点があったためである。

【0011】つまり、決められた幅のロール製品に加工するには、通常、大幅のロールからスリットすることが行われるが、脆い膜質の塗工品においては、このスリットの際に切り屑が発生してしまう。また通常フィルム上の塗工品としてのロール状フォトリソレジストを、フォトリソグラフィにより加工すべき基板にラミネータにより圧着しながら熱転写するが、この際にも基板の長手方向のサイズにカットする過程で、切り屑発生のため基板やラミネータの稼働環境を汚染し、欠陥の少ない転写層として得るのは困難であった。

【0012】一方、前述の特開平3-223702にはアルカリ可溶性アクリル樹脂を用いた組成物が提案されているが、この組成物を使用するとフィルム形成性は良好だが、フィルム状態での保存安定性や硬化後の画像の耐溶剤性や耐熱性はまだまだ不十分であった。おそらくこの組成物中に含まれる硬化剤が系中で不安定であるためと思われる。

【0013】そこでこれらの問題を解決する為の新たな硬化剤としてイソシアネート基の前駆体であるブロックイソシアネート系化合物を用いる例が知られている。この様な例としては、例えば特開平3-50549号公報、同7-278254、同8-15861、同10-20505、同10-148938等のカルボキシル基を有するバインダー樹脂、多官能性モノマー、光重合開始剤、及び2官能以上のポリイソシアネートをブロック化した化合物を含む組成物が開示されている。これらの硬化剤は、確かに従来の硬化剤と比較すると経時安定性は大幅に改良されているが、逆にその硬化性は低下しており、剥離液耐性などの処理液等への耐性はまだ十分に満足できるものではなかった。

【0014】この様に液晶表示素子等のパネル用スペーサーや絶縁膜、カラーフィルター上の配向分割制御材や平坦化用オーバーコート材等を形成するための感光性樹脂組成物、この樹脂組成物層を有する転写材料において、ネガ型・ポジ型を問わず基本特性である現像性と共に剥離液などの各種処理液耐性、及び感光材としての経時安定性を同時に満足するような組成物、転写材料は知られていない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこれらの状況に鑑み、従来の材料の性能改善を行うことを第1の目的に考案された。つまり、感光性樹脂組成物の保存安定性が優れるために使用しやすく、pH10程度の弱アルカ

(4)

特開 2002-357901

5

6

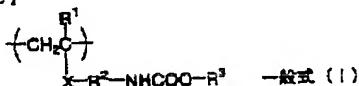
リ性水溶液で現像が可能で、解像度が高く、耐熱性、熱硬化後の各種の処理液耐性にも優れる感光性樹脂組成物、特に感光性熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明の組成物を感光性の塗布液として、基板上に通常の方法で塗布乾燥する事により基板上に感光性層を形成することができる。また、本発明の第2の目的は転写法により使用可能な、可撓性に富んだ塗工品が製造可能で、現像性、解像性、耐熱性、各種の処理液耐性に優れた画像を与えることのできる、保存安定性に優れた感光性樹脂層転写材料、特に感光性熱硬化性樹脂層転写材料を提供することにある。更に、本発明の第3の目的は、液晶表示素子等のパネル用スペーサーや絶縁膜、カラーフィルター上の配向分割制御材や平坦化用オーバーコート材等を製造するのに好適な画像形成方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、これらの課題を解決するために鋭意検討を行った結果、下記を用いることでこれらの問題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本願発明の手段は、次の通りである。

【0017】<1> 少なくともアルカリ可溶性バインダー及び感光性成分を含み、光照射によって可溶化或いは不溶化する感光性樹脂組成物において、該アルカリ可溶性バインダーが、少なくともカルボキシ基を有する構造単位と下記一般式(1)で表される構造単位とを有する共重合体であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化2】



【式(1)中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²は単結合或いは炭素数1~10の2価の炭化水素基(該炭化水素基は直鎖、分岐、或いは環構造を形成してもよく、また、途中にエーテル、エステル結合を介してもよい)を表し、R³は炭素数1~18の置換基を有してもよい炭化水素基、-N=C(R⁴)R⁵(ここで、R⁴とR⁵は水素原子、炭素数1~18の置換基を有してもよい炭化水素基(但し、R⁴とR⁵は同時には水素原子にならない)、またR⁴とR⁵で環を形成してもよい)を表し、Xは-CO-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、フェニレン基を表す。]

<2> 上記<1>において、該感光性成分が、エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物と光重合開始剤又は光重合開始剤系の組み合わせであるネガ型感光性樹脂組成物。

<3> 上記<1>において、該感光性成分が、1, 2-キノンジアド系の感光性物質であるポジ型感光性樹脂

組成物。

<4> 上記<1>~<3>のいずれかにおいて、該アルカリ可溶性バインダーが、少なくともカルボキシ基を有する構造単位を5~50モル%、及び一般式(1)で表される構造単位を5~80モル%有する共重合体である感光性樹脂組成物。

<5> 上記<1>~<4>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる層を、仮支持体上に設けたことを特徴とする感光性樹脂層転写材料。

<6> 仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層、中間層、上記<1>~<3>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる層を、この順に設けた転写材料。

<7> 透明導電性配線を有する基体上に、上記<1>~<6>のいずれかに基づく組成物層を設けた後で、パターン露光し、現像により基体上に感光性樹脂層のパターンを形成し、更に全面を紫外線で露光後、150℃以上に加熱することを特徴とする画像形成方法。

<8> カラーフィルター層の上又は下に透明導電性配線を有する基体に、上記<1>~<7>のいずれかに基づく組成物層を設けた後で、パターン露光し、現像により基体上に感光性樹脂層のパターンを形成し、全面を紫外線で露光後、150℃以上に加熱する画像形成方法。

【0018】

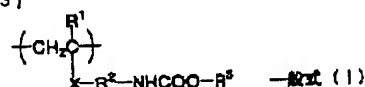
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

(本発明の共重合体) 本発明の感光性樹脂組成物は、少なくともアルカリ可溶性バインダー及び感光性成分を含み、光照射によって可溶化或いは不溶化する感光性樹脂組成物であって、該アルカリ可溶性バインダーが、少なくともカルボキシ基を有する構造単位と下記一般式

(1)で表される構造単位とを必須成分として有する共重合体であることを特徴としている。

【0019】

【化3】



【0020】上式(1)中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²は単結合或いは炭素数1~10の2価の炭化水素基(該炭化水素基は直鎖、分岐、或いは環構造を形成してもよく、また途中にエーテル、エステル結合を介してもよい)を表し、R³は炭素数1~18の置換基を有してもよい炭化水素基、-N=C(R⁴)R⁵(ここで、R⁴とR⁵は水素原子、炭素数1~18の置換基を有してもよい炭化水素基(但し、R⁴とR⁵は同時には水素原子にならない)を表し、またR⁴とR⁵で環を形成してもよい)を表し、Xは-CO-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、フェニレン基を表す。

(5)

特開 2002-357901

7

【0021】一般式 (I) 中の R^1 としては、単結合、 $(CH_2)_{n_1}$ などのアルキレン (n_1 は 1 から 10 の整数)、イソプロピリデンなどの分岐アルキレン、シクロヘキシレンなどの環状アルキレン、フェニレン、トルイレン、キシリレン、ナフチレンなどの芳香族環を有する基、 $(C_2H_4O)_{m_1}$ 、 $(C_3H_5O)_{m_2}$ などのエーテル結合を介するもの (m_1 は 1 から 5 の整数、 m_2 は 1 から 3 の整数)、 $(CH_2)_p_1-OCO-(CH_2)_p_2$ や $(CH_2)_p_1-COO-(CH_2)_p_2$ などのエステル結合を介するもの (p_1+p_2 は 1~9 の整数)、更に炭素間の二重結合、三重結合を介するもの、並びにこれらの組み合わせなどが挙げられる。

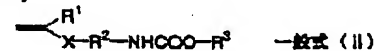
【0022】一般式 (I) 中の R^1 としては、アルキル (例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、オクタデシル、アリル等) 基、環状アルキル (例えばシクロペンチル、シクロヘキシル等) 基、アラルキル (例えばベンジル、フェネチル等) 基、アリール (例えばフェニル、ナフチル等) 基、更に置換基を含むもの (トリフロロエチル、ヘキサフロロイソプロピル、メトキシフェニル等) が挙げられる。また上記 R^1 は、 $-N=C(R^1)R^2$ で示される場合もある。ここで R^1 、 R^2 は水素原子、或いは前記 R^1 と同様な基 (但し R^1 、 R^2 は同時に水素原子にはならない)、或いは R^1 と R^2 で環を形成 (例えばシクロヘキシリデンなど) してもよい。

【0023】本発明の上記共重合体は、例えば、カルボキシル基を有する重合性モノマーと下記一般式 (II) で示される重合性モノマー、及び必要に応じてこれらと共重合可能なその他のモノマーを公知の方法で共重合させることによって得られる。或いは、カルボキシル基を有する重合性モノマーと下記一般式 (III) で示されるイ

*ソシアネート基含有モノマー、及び必要に応じてこれらと共重合可能なモノマーを共重合した後に、下記一般式 (IV) で示される水酸基含有化合物との高分子反応によっても得られる。但し、共重合反応中にカルボキシル基と下記一般式 (III) の化合物中のイソシアネート基の付加反応が進行する可能性もあるので、前者の合成方法が好ましい。

【0024】

【化4】

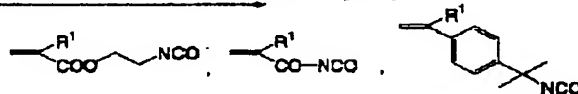


上式中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び X は、夫々前記一般式 (I) 中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び X と同義である。

【0025】一般式 (II) で示されるモノマーは、例えば一般式 (III) で示されるイソシアネート基含有モノマーと一般式 (IV) で示される化合物の付加反応によって得られる。この付加反応は、例えば非プロトン性の溶媒 (例えばアセトニトリル、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、クロロホルムなど) 中で室温あるいは加熱条件下で、或いは触媒 (錫系化合物、3級アミン類など) の共存下で室温あるいは必要に応じて加熱すること等で得られる。

【0026】前記一般式 (III) で示されるイソシアネート基含有モノマーの具体例としては、例えば下記のような化合物が挙げられる。

【化5】



【0027】前記一般式 (IV) で表わされる水酸基含有化合物としては、アルコール類 (メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、シクロヘキサノール、*n*-ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、*n*-デカノール、*n*-ドデカノール、オクタデカノール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、ビニルベンジルアルコール等)、フェノール類 (フェノール、クレゾール、ナフチルアルコール等)、オキシム類 (メチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム等) が挙げられる。

【0028】更に置換基を有するものとして、フロロエタノール、トリフロロエタノール、メトキシエタノール、フェノキシエタノール、クロロフェノール、ジクロロフェノール、メトキシフェノール、アセトキシフェノール等も挙げられる。これらの化合物は1種でも、2種以上の組合せでもよい。

【0029】更に、前記一般式 (I) で表される構造単位を有する化合物の具体的な例としては、例えば次の様なものが挙げられる。下式中の R^1 は水素原子、又はメチル基を示す。

【化6】

11

ビニルピリジンなど]、ビニルエステル類[酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチク酸ビニルなど]、N-ビニルアミド類[N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなど]、アリルエステル類[酢酸アリルなど]、ハロゲン含有モノマー[塩化ビニリデン、塩化ビニルなど]、シアニ化ビニル[(メタ)アクリロニトリルなど]、オレフィン類[エチレン、プロピレンなど]などが挙げられる。

【0032】これらの内でも、その共重合性や生成する重合体の溶媒溶解性などから(メタ)アクリル酸アルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなど]、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル[(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなど]、アラルキルエステル[(メタ)アクリル酸ベンジルなど]などが特に好ましい。これらの共重合可能な成分は1種でも、又は2種以上の組合せでもよい。

【0033】本発明の感光性樹脂組成物において、上述した共重合体の構造単位組成比は、少なくともカルボキシル基を有する構造単位を5~50モル%、及び前記一般式(1)で表される構造単位を5~80モル%有する共重合体であることが好ましく、一般式(1)で示される構造単位が、5~60モル%が更に好ましく、10~50モル%が特に好ましい。この一般式(1)で示される構造単位が5モル%未満では剥離液耐性が不足することがあり、80モル%を超えると現像性が低下する場合がある。また、カルボキシル基を有する構造単位を10~40モル%が更に好ましく、15~40モル%が特に好ましい。カルボキシル基を有する構造単位が5モル%未満では現像性が不足することがあり、50モル%を超えると剥離液耐性が低下する場合がある。

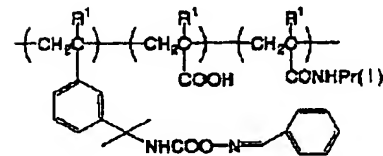
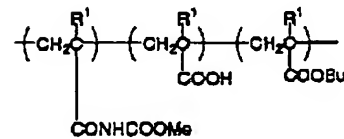
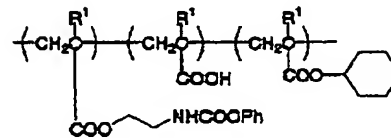
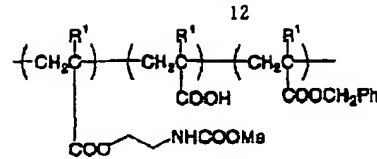
【0034】また、これらの共重合体の質量平均分子量は5000~20万が好ましく、1万~10万が更に好ましく、1.5万~8万が特に好ましい。質量平均分子量が5000未満では共重合体の製造が難しい場合があり、20万を超えると現像性が低下することがある。

【0035】上述した本発明の共重合体の具体例としては、例えば次の様なものが挙げられる。

【化7】

(7)

特開2002-357901



【0036】この様な共重合体は、それぞれ相当するモノマーを公知の方法で常法に従って共重合させることで得られる。例えば、これらのモノマーを適当な溶媒中に溶解し、そこにラジカル重合開始剤を添加して溶液中で重合させることで得られる。或いは、水性媒体中にこれらのモノマーを分散させた状態で所謂乳化重合で重合を行ってもよい。

【0037】適切な溶媒の例としては、用いるモノマー、及び生成する共重合体の溶解性に応じて任意に選択できるが、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシプロピルアセテート、乳酸エチル、酢酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、トルエンや、これらの混合物などが利用できる。また重合開始剤としては、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4'-ジメチルバレロニトリル)の様なアゾ系、ベンゾイルパーオキシドの様な過酸化化合物系、過硫酸塩などが利用できる。

【0038】(感光性成分)次に、感光性成分について詳細に説明する。本発明の感光性樹脂組成物では、公知

13

の各種の感光性成分が利用できる。より具体的には、ネガ型に作用するエチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物と光重合開始剤又は光重合開始剤系の組み合わせ、及び、ポジ型に作用する1, 2-キノンジアジド系の感光性物質等が好適な例として挙げられる。

【0039】ネガ型感光性樹脂本発明のネガ型感光性樹脂としては、エチレン性不飽和結合を2個以上有する付加重合可能な化合物と光重合開始剤又は光重合開始剤系の組み合わせを含有するのが好ましい。エチレン性不飽和結合を2個以上有する付加重合可能な化合物とは、前記の共重合体のアルカリ水溶液に対する溶解性を失わず、放射線を受けることによって重合し、共重合体と共に塗膜のアルカリ水溶液に対する溶解性を減少するものである。

【0040】本発明のエチレン性不飽和結合を2個以上有する付加重合可能な化合物としては、末端エチレン性不飽和結合を1分子中に2個以上有する化合物群から選ばれる。例えばモノマー、プレポリマー、即ち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの共重合体等の化学構造をもつものである。モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等）と脂肪族多価アルコールとのエステル化合物、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミンとのアミド化合物等が挙げられる。

【0041】脂肪族多価アルコールと不飽和カルボン酸とのエステル化合物からなるモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0042】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレ

(8)

特開 2002-357901

14

ート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0043】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

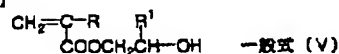
【0044】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0045】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物もあげることができる。また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0046】その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(V)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0047】

【化8】



上式中、RおよびR¹は水素原子或いはメチル基を示

15

す。

【0048】また、特開昭51-37193号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートを挙げることができる。更に、日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0049】これらのエチレン性不飽和結合を2個以上有する付加重合可能な化合物は、単独で又は2種類以上を併用して用いることができる。尚、これらの使用量は、組成物の全固形分に対して5~70質量%、好ましくは10~60質量%であり、特に好ましくは30~50質量%である。5質量%未満では、得られる絶縁性画像の性質(耐溶剤性等)が劣ることがある。70質量%を超えると、感光性組成物の塗膜が柔らかすぎて取り扱い性が劣る場合がある。

【0050】次に、エチレン性不飽和結合を2個以上有する付加重合可能な化合物と組み合わせる光重合開始剤、又は光重合開始剤系(光重合開始剤の組み合わせや光重合開始剤と増感剤等の組み合わせ)について説明する。

【0051】光重合開始剤は、前記のエチレン性不飽和結合を2個以上有する付加重合可能な化合物の光重合を実質的に開始することのできる化合物である。このような光重合開始剤としては、前記エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物の重合を開始する能力を有する化合物は全て使用可能であり、特に紫外線領域の光線に対して感光性を有するものであれば好適に使用できる。また、本発明の光重合開始剤は、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。本発明で好ましく使用される光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体、ケトン化合物、ケトオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリアルピミダゾール、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル等を挙げることができる。

【0052】この内、特にトリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素、特定のケトオキシム化合物、ヘキサアリアルピミダゾールを用いた系が、感度、保存性、塗膜の基板への密着性等が良いので好ましい。

【0053】トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969) 記載の化合物、たとえば、2-フェニル4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリ

(9)

特開2002-357901

16

リアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2', 4'-ジクロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-ノニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロロエチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、たとえば、2-スチルル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メチルスチルル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチルル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチルル)-4-アミノ-6-トリクロロメチル-s-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、たとえば、2-(4-メトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-(2-エトキシエチル)ナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4, 7-ジメトキシナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、たとえば2-(4-スチルルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-p-メトキシスチルルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(1-ナフチルピニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-クロロスチルルフェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-チオフェン-2-ピニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-チオフェン-3-ピニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-フラン-2-ピニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ベンゾフラン-2-ピニレンフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンを挙げることができる。

【0054】また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem.: 29, 1527 (1964) 記載の化合物、例えば2-メチル-4, 6-ビス(トリプロモメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリプロモメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジプロモメチル)-s-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリプロモメチル-s-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル

50

(10)

特開 2002-357901

17

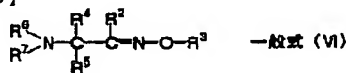
ー6-トリクロロメチル-*s*-トリアジン等を挙げることができる。

【0055】更に、特開昭62-58241号記載の化合物、例えば2-(4-フェニルアセチレンフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(4-ナフチル-1-アセチレンフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(4-*p*-トリルアセチレンフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(4-*p*-メトキシフェニルアセチレンフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(4-*p*-イソプロピルフェニルアセチレンフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(4-*p*-エチルフェニルアセチレンフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン等を挙げることができる。

【0056】更に、特開平5-281728号記載の化合物、例えば2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(2,6-ジフルオロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(2,6-ジクロロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(2,6-ジブロモフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン等を挙げることができる。また、特開平5-34920号記載の2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4-(*N,N*-ジエトキシカルボニルメチルアミノ)-3-プロモフェニル]-*s*-トリアジン等が挙げられる。

【0057】本発明で好適に用いられるケトオキシム化合物としては、下記一般式(IV)で示される化合物を挙げることができる。

【化9】



【0058】上式中、 R^2 、 R^3 は同一又は異なり、置換基を有していても良く不飽和結合を含んでいても良い炭化水素基、或いは、ヘテロ環基を表す。 R^4 、 R^5 は同一又は異なり、水素原子、置換基を有していても良く不飽和結合を含んでいても良い炭化水素基、ヘテロ環基、ヒドロキシル基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基を表す。また R^4 、 R^5 は互いに結合して環を形成し、 $-O-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-S-$ 、及び又は、 $-SO_2-$ を環の連結主鎖に含んでいても良い炭素数2から8のアルキレン基を表す。 R^4 、 R^5 は水素原子、置換基を有していてもよく不飽和結合を含んでいてもよい炭化水素基、或いは置換カルボニル基を表す。

【0059】具体的な化合物として、*p*-メトキシフェ

18

ニル-2-*N,N*-ジメチルアミノプロピルケトンオキシム-*O*-アリルエーテル、*p*-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-*O*-アリルエーテル、*p*-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-*O*-ベンジルエーテル、*p*-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-*O*-*n*-ブチルエーテル、*p*-モルフォリノフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-*O*-アリルエーテル、*p*-メトキシフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-*O*-*n*-ドデシルエーテル、*p*-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-*O*-メトキシエチルエーテル、*p*-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-*O*-*p*-メトキシカルボニルベンジルエーテル、*p*-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-*O*-メトキシカルボニルメチルエーテル、*p*-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-*O*-エトキシカルボニルメチルエーテル、*p*-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-*O*-4-ブトキシカルボニルブチルエーテル、*p*-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-*O*-2-エトキシカルボニルエチルエーテル、*p*-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-*O*-メトキシカルボニル-3-プロペニルエーテル、*p*-メチルチオフェニル-2-モルフォリノプロピルケトンオキシム-*O*-ベンジルオキシカルボニルメチルエーテル等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【0060】本発明に使用されるヘキサアリールビイミダゾールとしては、2,2'-ビス(*o*-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(*o*-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(*o*,*p*-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(*o*-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(*m*-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2,2'-ビス(*o*,*o'*-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(*o*-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(*o*-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(*o*-トリフルオロメチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。これらのビイミダゾール類は例えばBull. Chem. Soc. Japan, 33, 56 (1960)およびJ. Org. Chem, 36 (16) 2262 (1971)に開示されている方法により容易に合成することができる。

【0061】ケトオキシムエステルとしては、3-ベン

(11)

特開 2002-357901

19

ゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンスルホニルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

【0062】これらの光重合開始剤は単独種で1つ又は2種以上を併用して使用することができる。また、異種間で数個の化合物を併用することも可能である。これらの光重合開始剤の使用量は、組成物中の全固形分に対して0.1~5.0質量%、好ましくは0.5~3.0質量%である。0.1質量%より少ないと、光感度が低く実用的な時間内での画像形成が困難である場合が多い。5.0質量%を越えると、組成物中の相溶性が困難になるばかりでなく、得られる画像の絶縁膜としての性質(耐薬品性等)が一般に劣化する傾向がある。

【0063】＜ポジ型感光性樹脂＞ポジ型感光性樹脂とし 20
ては、2-キノンジアジド系の感光性物質が挙げられ
る。これらの化合物は前記重合体のアルカリ水溶液に
対する溶解性を抑制すると共に、放射線を受けること
によって酸を発生し、前記重合体のアルカリ水溶液に
対する溶解性を促進するものである。

【0064】このような1, 2-キノンジアジド系化合物としては、1, 2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、1, 2-ペンゾキノンジアジドスルホン酸アミド、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド等を挙げることができる。

【0065】これらの具体例としては、1，2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-4-tertブチルフェニルエステル、1，2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸-4-tert-オクチルフェニルエステル等の1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸のアールエステル類；2，3，4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1，2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2，3，4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1，2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2，4，6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1，2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2，4，6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1，2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のトリヒドロキシベンゾフェノンの1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類；2，2'，4，4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1，2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2，2'，4，4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1，2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2，

40
50

20

3, 4, 3' - テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 3' - テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2' - テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のテトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；2, 3, 4, 2', 6' - ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2', 6' - ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のペンタヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；2, 4, 6, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 4, 6, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3, 4, 5, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3, 4, 5, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のヘキサヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；

【0066】ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,1,1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1,2-ナフトキノンジ

(12)

特開 2002-357901

21

ジド-4-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、4, 4'-[1-〔4-〔1-〔4-ヒドロキシフェニル〕-1-メチルエチル〕フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、4, 4'-[1-〔4-〔1-〔4-ヒドロキシフェニル〕-1-メチルエチル〕フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スビロビインデン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スビロビインデン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 2, 4-トリメチル-7, 2', 4'-トリヒドロキシフラバン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2, 4-トリメチル-7, 2', 4'-トリヒドロキシフラバン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等の(ポリヒドロキシフェニル)アルカンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル等が挙げられる。これらの1, 2-キノンジアジド系化合物は単独で又は2種類以上を併用して用いることができる。

【0067】これらの1, 2-キノンジアジド系化合物の好ましい使用量は、前記共重合体の100質量部に対して10~120質量部、特に20~80質量部である。この割合が10質量部未満の場合には、光の照射によって生成する酸の量が少いため、照射部分と未照

22

射部分との現像液となるアルカリ水溶液に対する溶解度の差が小さく、精度の良いパターンニングが困難となることがある。一方、この割合が120質量部を超える場合には、短時間の光照射では、未反応の1, 2-キノンジアジド系化合物が多量に残存するため、前記アルカリ水溶液への溶解が不足し、現像することが困難となることがある。

【0068】(その他の成分)本発明の感光性樹脂組成物中には、種々の目的で、各種の添加剤を添加することができる。添加剤の例としては、界面活性剤、密着促進剤、可塑剤、消色性着色剤等である。

【0069】上記界面活性剤としては、塗布性、得られる塗膜の平滑性を向上させるために用いることができ、その具体例としては、例えばBM-1000(BM Chemie社製)、メガファックスF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、フロラードFC-430、同FC-431(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145(以上、旭硝子(株)製)、SH-28P A、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57、DC-190(以上、東レシリコン(株)製)の商品名で市販されているフッ素系又はシリコン系界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の使用量は、全固形分100質量部に対して5質量部以下、特に2質量部以下であることが好ましい。

【0070】更に、本発明の感光性樹脂組成物においては、基体との密着性を向上させるために、添加剤として密着促進剤を含有させることができる。このような密着促進剤としては、官能性シランカップリング剤を好適に用いることができる。ここに、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基を有するシラン化合物を意味し、その具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。密着促進剤の好ましい使用量は、全固形分100質量部に対して10質量部以下、特に0.05~5質量部であることが好ましい。

【0071】感光性層は使用時には、塗布後の感光性層表面の性状や、塗布欠陥の検査のために着色されていることが好ましいが、最終的な硬化画像は実質的に無色透明であることが必要である。この目的のために、加熱や光照射により消色する着色剤を含有することが好まし

23

い。

【0072】消色性着色剤としては、それ自身が通常は150℃以上の温度で10分間～150分間の熱処理の過程で分解により消色するもの、系外に飛散するもの、他の成分との反応により分解し消色するもの等が使用できる。それらの消色性着色剤としては、UV領域において透明性が高く、熱処理後に脱色性の優れたトリフェニルメタン染料が有利に使用できる。例えば、好ましい染料としては、クリスタルバイオレット、メチルバイオレット、エチルバイオレット、オイルブルー#603、ピクトリアビュアブルーBOH、マラカイトグリーン、ダイヤモンドグリーン等が挙げられ、その他に特開平10-97061や特開平10-104827や特公平3-68375に記載の着色剤が有利に使用できる。消色性着色剤の好ましい使用量は、全固形分100質量部に対して10質量部以下であり、特に0.05～5質量部が好ましい。

【0073】(感光性樹脂組成物の応用)本発明の感光性樹脂組成物は、特に透明な耐性画像を形成するのに有用であり、種々の応用が考えられる。例えば、カラーフィルター・オン・アレイ(COA)やハイパーチャージャー(HA)技術に用いられる絶縁層への応用について、図1に基づいて説明を行う。図1にはHAやCOAの透明配線基板モデルの作成工程を示す。即ち、A工程に示すように、表面に酸化珪素皮膜を有するソーダガラス板、低膨張ガラス板、ノンアルカリガラス板、石英ガラス板等の公知のガラス板11或いはプラスチックフィルム等の透明基板上に、通常の方法で、半導体や抵抗や導体のスパッタリングやCVDにより金属・非金属類の薄膜を形成し、フォトリソグラフィを組み合わせてることにより、液晶ディスプレイにおける、TFTアレイ及びそれらを接続するための下ITO配線パターン12を形成する(鈴木八十二著、液晶ディスプレイ工学入門、28頁～36頁、日刊工業新聞社刊1998年発行)。

【0074】続いて、B工程に示すように、感光性熱硬化性樹脂層13をパターン12の設置された基板11上に塗布やラミネーションにより形成する。必要ならば基板との密着性を改善する目的で公知のシランカップリング処理工程を行うことができる。シランカップリング剤の具体例としては、トリメトキシシラン安息香酸、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0075】この後で、C工程に示すように、接続すべき下ITOパターン上のしかるべき位置にコンタクトホールという層間接続用の穴を開けるためのフォトマスク14を介してUV露光し、続くD工程においてアルカリ

(13)

特開 2002-357901

24

現像液で現像し、露光部を溶解してパターン13Aを形成する。(ここではポジ型感光材料の場合を例示するが、ネガ型の場合はマスクのネガポジが反転したものを、未露光部を現像で除去する。)

その後、E工程に示すように、全面をUV露光し、150℃以上の温度で10～150分間ベークし、露光後のメルトフローを起こさせて、コンタクトホール13Bの断面形状を滑らかな傾斜角にする。この熱処理工程中に硬化反応が起こり、該露光され現像された感光性光硬化性層は硬化する。全面のUV照射量はポジ型の場合は1, 2-キノンジアジド化合物の光分解に必要な量であれば良く、1, 2-キノンジアジド化合物の含有量に依存して通常100mJ/cm²～1000mJ/cm²である。ネガ型の場合にも重合による架橋をいっそう促進するために本露光工程を含むことが好ましい。引き続き、F工程に示すように通常は180～250℃という温度下で、ITO膜15をスパッタ法により設ける。ITOの膜厚は通常、1500～2500オングストローム(0.15～0.25μm)である。

【0076】続いて、G工程に示すように、上ITOのパターン化工程のために、ITOエッチング用フォトリソレジスト16が全面にコートされ、乾燥され、上ITOのパターンマスク14を通してUV照射される。フォトリソレジストの塗布乾燥後の厚みは約1μm～約3μmである。H工程に示すように、レジスト像の現像後、通常の塩化鉄/塩酸混合液や臭化水素酸水溶液など酸性エッチング液により、レジストにカバーされていない部分のITOが溶解される。その後I工程に示すように、フォトリソレジストはレジスト剥離液により除去される。レジスト剥離液は特開昭51-72503、特開昭57-84456、米国特許4165294、ヨーロッパ公開特許0119337、特開平6-222573等に記載されている。代表的な剥離液としてはモノエタノールアミンとジメチルスルホキシドの7:3(質量比)の混合液が挙げられる。剥離工程は、通常は50℃～80℃で2分～10分間この剥離液中に浸漬することにより行われる。この時に、露光され熱硬化された感光性熱硬化性層は該剥離液に対し十分な耐性を示す必要がある。さもないと絶縁層上のITOが不都合に脱離してしまうからである。また絶縁層は所望の絶縁性を確保する必要がある。薄膜で十分な絶縁性を実現するためには絶縁層の誘電率は4以下、好ましくは3.5以下である必要がある。

【0077】以上のように、このCOAやHA用途での感光性熱硬化性樹脂組成物の要件は、1)液状組成物ならば塗布性、固体状組成物ならば基板への積層性、2)画像形成性(写真性)、3)画像形成後の熱フロー性、4)熱フロー後の硬化性(耐熱性)、5)耐剥離液性、6)絶縁性、7)無色透明性等が主なものである。

【0078】(感光性樹脂組成物の調製)本発明の感光性樹脂組成物は、前記のアルカリ可溶性バインダー及び

50

25

感光性成分を含み、必要に応じて含有されるその他の成分を均一に混合することによって調製することができ、通常、各成分を有機溶剤に溶解して組成物溶液として調製する。ここにおける有機溶剤としては、アルカリ可溶バインダーと感光性成分及び必要に応じて含有されるその他の成分を溶解し、且つこれらの成分と反応しないものであれば何でもよい。

【0079】このような有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルブタン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が挙げられる。これらの中では、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエステル類；エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル等のジエチレングリコール類を好適に用いることができる。

【0080】更に、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エ

(14)

特開 2002-357901

26

チレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。

【0081】これらの中では、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエステル類、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のジエチレングリコール類を、各成分の溶解性および塗膜の形成のしやすさの点で好適に用いることができる。これらの有機溶剤は、単独で若しくは2種類以上を併用して用いることができる。

【0082】また、本発明の組成物に従う塗布溶液の調製においては、例えば本発明のアルカリ可溶性樹脂、1、2-キノンジアジド化合物およびその他の成分を所定の溶剤及び/又はその混合液中に所定の割合で溶解することにより調整できる。本発明組成物の溶液は、例えば孔径0.2 μmのマイクロ濾過フィルター等を用いて濾過した後、使用に供することもできる。

【0083】（感光性塗膜の形成）本発明のポジ型またはネガ型感光性樹脂組成物を用いることにより、例えば次のようにして基体上にポジ型またはネガ型感光性樹脂塗膜を形成することができる。

（塗布法）調製したポジ型またはネガ型感光性樹脂組成物溶液を基板表面に塗布し、通常はオープン中で加熱乾燥を行うことにより溶剤を除去して感光性樹脂組成物の塗膜を形成する。組成物溶液の塗布方法としては、特に限定されず、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法、スリットコート法、エクストルージョンコート法、カーテンコート法、ダイコート法、ワイヤーバーコート法、ナイフコート法等の各種の方法を採用することができる。プリベークの条件としては、各成分の種類、使用割合等によっても異なるが、通常60～110℃で30秒間～15分間程度である。

【0084】（ポジ型またはネガ型感光性樹脂転写材料の転写法）仮支持体の上に本発明のポジ型またはネガ型感光性樹脂組成物溶液を塗布乾燥してポジ型またはネガ型感光性樹脂転写材料を形成後、基体上にラミネータにより感光層を加熱加圧下で積層転写する。転写時の加熱圧着ロールの温度は50℃～150℃で圧着時の線圧は5 Kg/cm～25 Kg/cmが有利な条件である。ラミネーションの速度は搬送速度で0.2 m/分～4 m/分が好ましく、特に好ましい条件としては、加熱圧着ロール温度が130℃～140℃で圧着時の線圧が10 Kg/cm～15 Kg/cm、搬送速度が1 m/分～3 m/分である。

【0085】（基体上への耐性薄膜パターンの形成方法）形成された塗膜に所定のパターンのマスクを介して、照射した後、現像液を用いて現像処理して光照射部分または非照射部分を除去することによりパターン形

50

(15)

特開 2002-357901

27

成する。ここで使用する光としては、例えば g 線 (波長 436 nm)、i 線 (波長 365 nm) および超高圧水銀灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、アルゴンレーザ等の公知の光源からの連続状及び/又は輝線状の紫外線、KrFエキシマレーザ等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等の X 線、電子線等の荷電粒子線が挙げられ、これらの中では、g 線および i 線及びこれらを含む 300 nm ~ 440 nm 領域の紫外線が好ましいものとして挙げられる。特開平 6-59119 号公報に記載のように、400 nm 以上の波長の光透過率が 2% 以下である光学フィルター等を併用しても良い。

【0086】上記感光性樹脂層の現像液としては、アルカリ性物質の希薄水溶液を使用するが、更に、水と混和性の有機溶剤を少量添加したものを用いても良い。適当なアルカリ性物質としては、アルカリ金属水酸化物類 (例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム)、アルカリ金属炭酸塩類 (例、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム)、アルカリ金属重炭酸塩類 (例、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム)、アルカリ金属ケイ酸塩類 (例、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム)、アルカリ金属メタケイ酸塩類 (例、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム)、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類 (例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド)、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0]-5-ノナン又は磷酸三ナトリウムを挙げることができる。アルカリ性物質の濃度は、0.01 質量% ~ 30 質量% であり、pH は 8 ~ 14 が好ましい。

【0087】また、上記の水と混和性のある適当な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリドンを挙げることができる。水と混和性の有機溶剤の濃度は、0.1 質量% ~ 30 質量% が一般的である。

【0088】現像液には、更に公知の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の濃度は 0.01 質量% ~ 10 質量% が好ましい。現像液は、浴液としても、或いは噴霧液としても用いることができる。更に、現像方

28

法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法、スプレー法等を利用することができる。

【0089】露光部分の現像スカムを除去するには、現像液中の回転ブラシで擦るか湿潤スポンジで擦るなどの方法、あるいは現像液を噴霧した際の噴霧圧を利用する方法が好ましい。現像液の温度は、通常室温付近から 40℃ の範囲が好ましい。現像処理の後に水洗工程を入れることも可能である。

【0090】現像処理後に、パターンニングされた薄膜に対して、例えば流水洗浄によるリンス処理を行う。また、超高圧水銀灯や電子線照射装置などによる放射線を全面に照射することにより、当該薄膜中に残存する 1, 2-キノンジアジト化合物等の分解処理を行う。この薄膜を、ホットプレート、オーブン等の加熱装置により焼成することにより、当該薄膜の硬化処理を行う。この硬化処理における焼成温度は、例えば 150 ~ 250℃ であり、焼成時間は、例えば 5 ~ 90 分間 (ホットプレート上で焼成を行う場合には 5 ~ 30 分間、オーブン中で焼成を行う場合には 30 ~ 90 分間) である。このようにして、耐溶剤性および透明性に優れた薄膜を基板の表面上に形成することができる。

【0091】(ポジ型或いはネガ型感光性樹脂転写材料の製造方法) 本発明のポジ型或いはネガ型感光性樹脂組成物を用いて、ポジ型或いはネガ型感光性樹脂転写材料を作製するには、通常は透明のプラスチック製フィルム上に溶剤に溶解したポジ型或いはネガ型感光性樹脂組成物のコーティングにより実施される (図 2 にポジ型の例を示す)。

【0092】通常は 5 μm ~ 30 μm 厚のポリエチレンテレフタレートフィルムなどの仮支持体 21 上に直接ポジ型或いはネガ型感光性樹脂層 (或いは感光性熱硬化樹脂層) 22 を塗布乾燥して、場合により保護フィルム 23 を該ポジ型或いはネガ型感光性樹脂層の上に貼り合わせた構成のポジ型或いはネガ型感光性樹脂転写材料を形成できる。

【0093】(多層のポジ型或いはネガ型感光性樹脂層転写材料の製造方法) 一方、特登 2794242 や特開平 10-97061 には下地の凹凸のために、転写時に基板と感光性層との間に、気泡が発生する問題に対応した多層構成の転写材料が知られている (図 3)。例えば特開平 10-97061 に記載されたと同様の方法により、仮支持体上 31 に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層 32、中間層 33 を形成し、そして本発明のポジ型或いはネガ型感光性樹脂層 (或いは感光性熱硬化樹脂層) 34 の順に塗布され、さらに保護フィルム 35 がその上にラミネートされた、多層のポジ型或いはネガ型感光性樹脂転写材料も好適に使用できる。

【0094】ポジ型或いはネガ型感光性樹脂層は前記のような塗布溶液を作成し仮支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層、中間層の塗布された上に、目的に応じ

29

た厚みで塗布乾燥される。感光性樹脂層の厚みは、0.1~20 μ mの範囲が好ましい。0.1 μ m未満では耐性が劣る硬化膜しか作れないことがある。20 μ mを超えると現像性の低下、画像再現性の低下等の問題が発生する場合がある。このポジ型或いはネガ型感光性樹脂層の膜厚は上記の範囲において各機能の必要に応じて任意に設定可能である。

【0095】たとえば、前記の配向分割のための突起パターンとして使用するときには0.5 μ m~5 μ mで、特に2 μ m~4 μ mが好ましい。また、前記のCOA方式やハイパーチャー方式のカラーフィルターに用いられる絶縁膜として使用するときの厚みは0.5 μ m~5 μ mで硬化後薄膜の誘電率に応じて最適化される。

【0096】仮支持体としては、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と良好な剥離性を有し、化学的および熱的に安定であって、また可焼性の物質で構成されることが好ましい。具体的にはテフロン（登録商標）、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄いシートもしくはこれらの積層物が好ましい。良好な剥離性を得るためには、グロー放電等の表面処理はせず、またゼラチン等の下塗も設けられないのが一般的である。仮支持体の厚さは5~300 μ mが適当であり、10 μ m~150 μ mが特に好ましい。5 μ m以下ではラミネーション時の引っ張り強度が不足するため、伸びてしまい不都合なシワが入る。300 μ mより厚いと熱ラミネーションの熱伝導が遅れるためラミネーションの速度を高められない。

【0097】アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層を構成する樹脂は、実質的な軟化点が80℃以下であることが好ましい。軟化点が80℃以下のアルカリ可溶性の熱可塑性樹脂としては、エチレンとアクリル酸エステル共重合体のケン化物、スチレンと（メタ）アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ビニルトルエンと（メタ）アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、及び（メタ）アクリル酸ブチルと酢酸ビニル等の（メタ）アクリル酸エステル共重合体などのケン化物、から少なくとも1つ選ばれるのが好ましいが、さらに「プラスチック性能便覧」（日本プラスチック工業連盟、全日本プラスチック成形工業連合会編著、工業調査会発行、1968年10月25日発行）による軟化点が約80℃以下の有機高分子のうちアルカリ水溶液に可溶なものを使用することができる。

【0098】また、軟化点が80℃以上の有機高分子物質においてもその有機高分子物質中に該高分子物質と相溶性のある各種の可塑剤を添加して実質的な軟化点を80℃以下に下げることが可能である。また、これらの有機高分子物質中に仮支持体との接着力を調節するために実質的な軟化点が80℃を越えない範囲で各種のポリマーや過冷却物質、密着改良剤あるいは界面活性剤、離型

(16)

特開 2002-357901

30

剤等を加えることが可能である。好ましい可塑剤の具体例としては、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、ジフェニルジフェニルフォスフェートを挙げることができる。熱可塑性樹脂層の厚さは6 μ m以上が好ましい。熱可塑性樹脂層の厚みが5 μ m以下であると1 μ m以上の下地の凹凸を完全に吸収することが困難となる。また上限については、現像性、製造適性から約100 μ m以下一般的であり、約50 μ m以下が好ましい。

【0099】中間層としては露光時の酸素遮断の目的と熱可塑性樹脂層と感光性樹脂層間の不都合な混じり合い防止を目的に設けられる。中間層は水又はアルカリ水溶液に分散又は溶解し、低い酸素透過性を示すものであれば良く、公知のものが使用できる。例えば、特開昭46-2121号公報や特公昭56-40824号公報に記載のポリビニルエーテル/無水マレイン酸重合体、カルボキシアルキルセルロースの水溶性塩、水溶性セルロースエーテル類、カルボキシアルキル酸の塩、水塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、各種のポリアクリルアミド類、各種の水溶性ポリアミド、ポリアクリル酸の水溶性塩、ゼラチン、エチレンオキサイド重合体、各種の澱粉およびその類似物からなる群の水溶性塩、スチレン/マレイン酸の共重合体、およびマレイネート樹脂さらにこれらの2種以上の組み合わせを挙げることができる。特に、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンの組み合わせが好ましい。ポリビニルアルコールは酸化率が80モル%以上であるものが好ましく、ポリビニルピロリドンの含有率は酸素遮断層固形物の1~75質量%が一般的であり、1~60質量%が好ましく、特に、10~50質量%である。1質量%未満では、感光性樹脂層との充分な接着性が得られず、75質量%を超えると、酸素遮断性が低下する。酸素遮断層の厚さは非常に薄く、約0.1~5 μ m、特に0.5~2 μ mが好ましい。約0.1 μ m未満では酸素の透過性が高すぎ、約5 μ mを超えると、現像時又は酸素遮断層除去時に時間がかかりすぎる。この中間層上に上記ポジ型或いはネガ型感光性樹脂層を形成して、本発明の多層のポジ型或いはネガ型感光性樹脂層転写材料を得ることができる。

【0100】保護フィルムは貯蔵の際の不純物付着や損傷を避けるために、薄い保護フィルムを設けることが望ましい。保護フィルムは仮支持体と同じか又は類似の材料から成っても良いが、ポジ型或いはネガ型感光性樹脂層から容易に分離されねばならない。また、ポジ型或いはネガ型感光性樹脂層に積層する面の平滑性が重要で、約0.1 μ m程度の突起があると感光性樹脂層への損傷となるので問題になる。このような材料としてはたとえばシリコン紙、ポリオレフィンもしくはポリテトラフ

50

31

ルオルエチレンシートが好ましい。特に好ましくはポリプロピレンフィルム又はポリエチレンフィルムである。保護フィルムの厚みは約5〜100 μ mであるのが好ましい。特に好ましくは7 μ m〜15 μ mである。

【0101】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、本実施例中の「部」及び「%」は、特に断りのない限り、全て「質量部」及び「質量%」を表す。

【0102】【原料合成例1】イソシアナートエチルメタクリレート108.6部を乾燥酢酸エチル108.6部に溶解する。ここにジオクチル酸錫0.1部、ジ- α -オクチルハイドロキノン0.01部を添加しする。室温で攪拌しながらメタノール100.0部を滴下し、更に室温で3時間攪拌する。この反応液を1%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄、更に水洗し、濃縮乾固することでイソシアナートエチルメタクリレートのイソシアネート基をメタノールでブロックした化合物（ブロックイソシアネート1）130.7部を得た。

【0103】【原料合成例2】イソシアナートエチルメタクリレート77.6部を乾燥酢酸エチル77.6部に溶解する。ここにジオクチル酸錫0.1部、ジ- α -オクチルハイドロキノン0.01部を添加しする。室温で攪拌しながらフェノール70.6部を乾燥酢酸エチル70.6部に溶解した溶液を滴下し、更に室温で3時間攪拌する。この反応液を1%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄、更に水洗し、濃縮乾固することでイソシアナートエチルメタクリレートのイソシアネート基をフェノールでブロックした化合物（ブロックイソシアネート2）80.8部を得た。

【0104】【合成例1】メタクリル酸7.9部、原料合成例1で得たブロックイソシアネート1を24.5部、シクロヘキシルメタクリレート17.6部（組成比は28:40:32）をメトキシプロピルアセテート150.0部に溶解した。この溶液を70℃、窒素気流下で加熱攪拌し、V-65（和光純薬（株）製の2,2'-アゾビス（2,4'-ジメチルバレロニトリル））0.57部を添加し、70℃で4時間加熱攪拌する。更に80℃で1時間加熱し、共重合体のメトキシプロピルアセテート溶液を得た。この溶液をn-ヘキサン150.0部に攪拌下で注いで重合体を析出させ、得られた固体ポリマーを濾取し、乾燥することで共重合体1を得た。質量平均分子量（ポリスチレン換算）は32000であった。

【0105】【合成例2】合成例1における原料モノマーをメタクリル酸8.4部、原料合成例1で得たブロックイソシアネート1を18.3部、ベンジルメタクリレート23.0部（組成比は30:30:40）とする以外は合成例1と同様にして共重合体2を得た。質量平均分子量（ポリスチレン換算）は29000であった。

(17)

特開2002-357901

32

【0106】【合成例3】メタクリル酸6.8部、原料合成例2で得たブロックイソシアネート2を28.0部、シクロヘキシルメタクリレート15.2部（組成比は28:40:32）をメトキシプロピルアセテート75.0部に溶解した。この溶液を70℃、窒素気流下で加熱攪拌し、V-65（和光純薬（株）製の2,2'-アゾビス（2,4'-ジメチルバレロニトリル））0.46部を添加し、70℃で4時間加熱攪拌する。更に80℃で1時間加熱し、共重合体のメトキシプロピルアセテート溶液を得た。この溶液をn-ヘキサン100.0部に攪拌下で注いで重合体を析出させ、得られた固体ポリマーを濾取し、乾燥することで共重合体3を得た。質量平均分子量（ポリスチレン換算）は48000であった。

【0107】【合成例4】合成例3における原料モノマーをメタクリル酸7.3部、原料合成例2で得たブロックイソシアネート2を21.1部、ベンジルメタクリレート19.8部（組成比は30:30:40）とする以外は合成例3と同様にして共重合体4を得た。質量平均分子量（ポリスチレン換算）は49000であった。

【0108】【比較合成例1】m-キシリレンジイソシアネート94.1部を乾燥酢酸エチル94.1部に溶解する。室温で攪拌しながらメタノール160.0部を滴下する。更に室温で4時間攪拌し、析出する白色固体を濾別する。得られた個体を酢酸エチル/ヘキサンから再結晶することでm-キシリレンジイソシアネートのイソシアネート基をメタノールでブロックした化合物61.3部を得た。

【0109】【比較合成例2】イソホロンジイソシアネート66.7部を乾燥酢酸エチル66.7部に溶解する。ジオクチル酸錫0.1部を加えた後、室温で攪拌しながらフェノール67.8部を乾燥酢酸エチル67.8部に溶解した溶液を滴下する。更に室温で4時間攪拌し、析出する白色固体を濾別する。得られた個体を酢酸エチル/ヘキサンから再結晶することでイソホロンジイソシアネートのイソシアネート基をフェノールでブロックした化合物95.0部を得た。

【0110】【比較合成例3】トルエンジイソシアネートのイソシアネート体の50wt%酢酸エチル溶液（武田薬品工業（株）製の「タケネートD-212」）209部にジオクチル酸錫0.05部を添加する。溶液を40℃で攪拌しながらメタノール100部を滴下する。更に40℃で攪拌する。反応液を減圧濃縮し、ヘキサンを添加して析出する白色固体を濾別、乾燥することでトルエンジイソシアネートのイソシアネート体のイソシアネート基をメタノールでブロックした化合物131.0部を得た。

【0111】【実施例1】ネガ型感光性溶液の製造と絶縁層の形成（ハイパーチャー方式絶縁膜用塗布法）
合成例1で得られた共重合体1の27質量%プロピレン

50

(18)

特開 2002-357901

33

グリコールモノメチルエーテルアセテート溶液 100 質量部と、ジペンタエリスリトールヘキサクリレート 6、3 質量部と、2、4-ビス(トリクロメチル)-5-*p*-(N,N-ジエトキシカルボニルメチル)-*m*-プロモフェニル]-*s*-トリアジン 0、41 質量部と、フッ素系界面活性剤 F176PF (大日本インキ(株)製) 0、25 質量部及びビクトリアビューアブル-BOH の 0、0225 質量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 126 質量部とメチルエチルケトン 63 質量部からの混合溶液に溶解してネガ型感光性(熱硬化)樹脂溶液 C1 を得た。

【0112】回転式塗布機で TFT と ITO の配線パターンを有するガラス基板上に塗布し、乾燥後 4 μ 厚の表面にタックスの無い塗膜を得た。これに透明な中に黒色のホールパターンを持ち、種々サイズの穴径を有するテストチャートであるフォトマスクを重ねて、2 KW 超高压水銀灯で、30 mJ/cm² の露光を行い、1 質量%モノエタノールアミン水溶液を用いてスプレー現像機で現像した。その後 200℃ のオープン中で 30 分加熱した。

【0113】得られた絶縁層画像の解像された穴径は 10 μ m であり、また現像残膜が無く、ホール形状もスロープが 27 度と良好であった(現像性良好)。また、ベーク後の膜厚変化はベーク前の -20% であり、耐熱性が優れていた。透過率は 350 nm の波長で 97% であった。

【0114】この絶縁膜上に、スパッタ法により、0、2 μ m 厚の ITO 膜を得た。この上に市販のポジ型の ITO エッチングレジストをコーティングし、乾燥した後で、マスクを介して露光後、酸性エッチャントにより、ITO レジストで被覆されていない部分を除去した後で、ITO エッチングレジストを 80℃ で 10 分間ジメチルスルホキシドとモノエタノールアミン(質量比 3:7) からなる剥離液に浸漬して剥離したが、下地の絶縁層は膨潤も剥離もせず、ITO の密着も良好であった(剥離液耐性良好)。

【0115】また、得られた上 ITO のコンタクトホールの底での下 ITO 配線との密着も優れていたことから、この材料の現像残膜が無いことがわかる(現像性良*

*好)。また、本ネガ型感光性(熱硬化)樹脂溶液を容器に密閉し、50℃ で 4 日間放置後、粘度の変化を測定したところ、全く変化がなく、現像性にも変化が無いことが認められた(塗液経時安定性良好)。

【0116】[実施例 2] 実施例 1 における共重合体 1 を共重合体 2 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして感光性樹脂組成物を作成し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0117】[比較例 1~2] 実施例 1 における共重合体 1 をメタクリル酸/メタクリル酸ベンジルエステルの共重合体(共重合モル比は 28/72、質量平均分子量 \approx 3 万)に変更し、新たに比較合成例 1 又は 2 の化合物 6、3 質量部を添加した以外は、実施例 1 と同様にして感光性樹脂組成物を作成し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0118】[比較例 3] 比較例 1 における比較合成例 1 の化合物をペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルに変更した以外は、比較例 1 と同様にして感光性樹脂組成物を作成し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0119】[比較例 4] 比較例 1 における比較合成例 1 の化合物を用いないこと以外は、比較例 1 と同様にして感光性樹脂組成物を作成し、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0120】<評価基準>

・現像性………解像性 15 μ 以下、現像残りの無いものを○とした。

・耐熱性………熱処理後の膜厚変化が 30% 以下を○、50% 以下を△、それ以上を×とした。

・剥離液耐性………膨潤、剥離しないものを○、剥離はしないが膨潤するものを△、剥離してしまうものを×とした。

・塗液経時安定性………50℃ で 4 日間放置後も現像性に变化のないものを○、現像に要する時間が増加、或いは現像残りが生ずるものを△、現像が不可になるものを×とした。

【0121】

【表 1】

	現像性	耐熱性	剥離液耐性	塗液経時安定性
実施例 1	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○
比較例 1	○	△	×	○
比較例 2	○	△	△	△
比較例 3	○	○	○	×
比較例 4	○	△	×	○

【0122】[実施例 3] 多層のネガ型感光性(熱硬化)樹脂層転写材料の作成とカラーフィルター上への絶縁層形成

厚さ 100 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム※

<熱可塑性樹脂層形成用塗布液の組成: H1>

※の仮支持体上に、下記の組成 H1 からなる塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が 12 μ m の熱可塑性樹脂層を設けた。

【0123】

(19)

特開 2002-357901

35

36

・メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (共重合モル組成比=55/11.7/4.5/28.8、質量平均分子量=80000)	15.0部
・BPE-500 (新中村化学(株)製の多官能アクリレート)	7.0部
・F177P (大日本インキ(株)製のフッ素系界面活性剤)	0.3部
・メタノール	30.0部
・メチルエチルケトン	19.0部
・1-メトキシ-2-プロパノール	10.0部

【0124】次に、上記熱可塑性樹脂層上に下記組成B * μm 厚の中間層を設けた。
1から成る塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が1.6*10

〈中間層形成用塗布液の組成: B1〉

・ポリビニルアルコール (クラレ(株)製の「PVA205」、酸化度:80モル%)	130部
・ポリビニルピロリドン (GAFコーポレーション社製の「K-30」)	60部
・蒸留水	2110部
・メタノール	1750部

【0125】上記熱可塑性樹脂層及び中間層を有する仮 ※ $2\mu\text{m}$ の被覆シートを圧着して、多層のネガ型感光性支持体の上に、下記組成C3の感光性塗布液を塗布、乾燥 (熱硬化) 樹脂層転写材料を作製した。
乾燥させ、乾燥膜厚が $4\mu\text{m}$ の感光性樹脂層を形成し、さ 20 【0126】

らにこの感光性樹脂層の上に、ポリプロピレン (厚さ1※

〈ネガ型感光性絶縁層形成用塗布液の組成: C3〉

・合成例1の共重合体1	35.7部
・ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	13.4部
・2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[4-(N,N-ジエトキシカルボニルメチルアミノ)-3-プロモフェニル]-s-トリアジン	1.32部
・ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.02部
・F176PF (大日本インキ(株)製の界面活性剤)	0.09部
・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	400部
・メチルエチルケトン	600部

【0127】TFTアレイと下ITOからなる配線を形成した、ガラス基板 (厚さ0.7mm) の上に、下記表2の各感光層形成用塗布液組成 (重量部) の各塗布液を用いて、前述の仮支持体上の熱可塑性樹脂層と中間層を塗布したシート上に塗布し乾燥すること (それぞれ乾燥膜厚 $2\mu\text{m}$) により、R、G、B、およびブラックマトリックス用の転写材料を形成した。これらを用いて、下

ITO基板上に転写パターン露光、現像、ベークにより、それぞれ膜厚 $1.8\mu\text{m}$ のブラックマトリックスと、各画素に $20\mu\text{m}\phi$ のサイズで傾斜角 30° のコンタクトホールを開けたR、G、B画素を形成し、カラーフィルターを作製した。

【0128】

【表2】

(20)

特開 2002-357901

透光層形成用塗布液の組成	R層	G層	B層	K層
ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (モル比=73/27、重量平均分子量=3万)	1.34	3.26	2.16	1.8
2-エチルヘキシルアクリレート/メタクリル酸/メチル メタクリレート/ベンジルメタクリレート共重合体 (モル比=7/15/73/5、酸価=77mgKOH/g、 重量平均分子量=8万)				1.9
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	3.75	4.01	3.85	2.7
2-トリクロロメチル-5-(p-スチリルスチリル)- 1,3,4-オキサジアゾール	0.31	0.19	0.2	0.14
7-(2-(4-(3-ヒドロキシメチルピペリジノ)- 6-ジエチルアミノ)トリアジルアミノ)-3-フェニルマリン	1.88	1.28	0.25	
フッ素系界面活性剤 (大日本インキ(株)製のメガファックF176PF)	0.07	0.13	0.12	0.09
フェノチアジン	0.08	0.004	0.02	0.02
C. I. ピグメントレッド254分散液 (富士フイルムオーリン(株)製のRT-107、固形分濃度24%)	24.7			
C. I. ピグメントグリーン36分散液 (富士フイルムオーリン(株)製のGT-2、固形分濃度30%)		19.9		
C. I. ピグメントイエロー138分散液 (富士フイルムオーリン(株)製のYT-123、固形分濃度23%)		19.1		
C. I. ピグメントブルー15:6分散液 (三陽化学(株)製のMHI-ブルー7075M、固形分濃度18%)			45.9	
カーボンブラック(露点吸着法比表面積=90m ² /g、 吸油量=60cc/100g)				3.5
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート	35.5	12.6	7.8	40
メチルエチルケトン	30	39.6	39.5	60

【0129】上記ブラックマトリクスとR、G、Bの画素を有するカラーフィルターの上に、前記の多層ネガ型感光性(熱硬化)樹脂層形成材料から被覆シートを除去後、ラミネータを用いてネガ型感光性(熱硬化)樹脂層表面を重ねて積層し、仮支持体を除去後に絶縁層形成用コンタクトホールパターンを有するフォトマスクを重ねて300mJ/cm²のUV露光を行った。

【0130】1質量%トリエタノールアミン水溶液を用いて熱可塑性樹脂層および中間層を溶解除去した。この際、ネガ型感光性(熱硬化)樹脂層は実質的に現像されていなかった。次いで、1質量%モノエタノールアミン水溶液を使用して未露光部を除去することで現像した後で、1000mJ/cm²の照射量で全面UV光照射し、180℃のオーブン中で1時間ベークした。

【0131】全面露光され熱硬化処理されたネガ型感光性(熱硬化)樹脂層である絶縁層の膜厚は3.3μmで、鉛筆硬度は6Hであった。コンタクトホール部の形状は、底のサイズが13μmφで傾斜角が30度で良好な撚鉢状であった(現像性良好)。また実質的に無色透明であり、光透過率は350nmの波長で95%であった。この上からITOのスパッタを行い、0.2μm厚の透明導電性層を形成した。

【0132】この上にフォトレジストを塗布乾燥し、透明電極のパターンを有するマスクを重ねて露光し、現像後レジストに覆われていないITO部分を酸性エッチャントでエッチング後に、ジメチルスルホキシドとモノエタノールアミン(質量比3:7)の混合溶液を用い、80℃で10分間浸漬することによりフォトレジストを剥離したところ、フォトレジストは剥離され、絶縁層には

ITOの剥がれも無く、膨潤によるシワなどの損傷も認められなかった(剥離液耐性良好)。また、この多層ネガ型感光性(熱硬化)樹脂層転写材料を50℃で4日間放置後に同様な処理を行ったが、現像性などの性能に変化が無いことが認められた(経時安定性良好)。

【0133】【実施例4】実施例3の塗布液C3中の共重合体1を共重合体3に変更した以外は、実施例3と同様に多層ネガ型感光性(熱硬化)樹脂層転写材料を作成し、同様に処理・評価を行った。実施例3と同様に現像性、剥離液耐性、経時安定性は良好であった。

【0134】【比較例5】実施例3の塗布液C3中の共重合体1をメタクリル酸/メタクリル酸ベンジルエステルの共重合体(共重合モル比は28/72、重量平均分子量=3万)に変更し、新たに比較合成分1の化合物13.4質量部を添加した以外は、実施例3と同様に多層ネガ型感光性(熱硬化)樹脂層転写材料を作成し、同様に評価を行った。現像性は良好であったが、透明電極のパターン形成のためのフォトレジストを剥離する際に、一部で絶縁層の膨潤に基づくITOの剥がれが認められた(剥離液耐性不良)。

【0135】【比較例6】比較例5における比較合成分1の化合物をペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルに変更した以外は、比較例5と同様に多層ネガ型感光性(熱硬化)樹脂層転写材料を作成し、同様に評価を行った。現像性、剥離液耐性は良好であったが、この多層ネガ型感光性(熱硬化)樹脂層転写材料を50℃で4日間放置後に同様な処理を行ったところ、現像が不可能になっていた(経時安定性不良)。

【0136】【比較例7】比較例5における比較合成分

39

1の化合物を用いないこと以外は比較例5と同様にして多層ネガ型感光性(熱硬化)樹脂層転写材料を作成し、同様に評価を行った。現像性は良好であったが、透明電極のパターン形成のためのフォトリソを剥離する際に、絶縁層の膨潤に基づくITOの剥がれが認められた(剥離液耐性不良)。

【0137】【実施例5】ポジ型感光性溶液の製造と絶縁層の形成(ハイパーチャージャー方式絶縁膜用塗布法) 合成例1の共重合体1の21質量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート30質量部とメチルエチルケトン13質量部の混合溶液に溶解し、1, 2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸-4-tert-ブチルフェニルエステル10質量部とフッ素系界面活性剤F176PF(大日本インキ(株)製)0.25質量部を溶解してポジ型感光性(熱硬化)樹脂溶液C5を得た。

【0138】回転式塗布機でTFTとITOの配線パターンを有するガラス基板上に塗布し、乾燥後2μmの表面にタツキネスの無い塗膜を得た。これに種々の穴径を有するテストチャートであるフォトマスクを重ねて、2KW超高圧水銀灯で、600mJ/cm²の露光を行い、1質量%モノエタノールアミン水溶液を用いてスプレー現像機で現像した。その後全面に超高圧水銀灯を用いて1000mJ/cm²の光量で露光し、その後200℃のオープン中で30分加熱した。

【0139】得られた絶縁層画像の解像された穴径は4μmであり、また現像残膜が無く、ホール形状もスロープが23度と良好であった(現像性良好)。また、ベーク後の膜厚変化はベーク前の-28%であり、耐熱性が優れていた(耐熱性良好)。透過率は350nmの波長で97%であった。

【0140】この絶縁膜上に、スパッタ法により、0.2μm厚のITO膜を得た。この上に市販のポジ型のITOエッチングレジストをコーティングし、乾燥した後、マスクを介して露光後、酸性エッチャントにより、ITOレジストで被覆されていない部分を除去した後、ITOエッチングレジストを80℃で10分間モノエタノールアミンとジメチルスルホキシド(質量比7:3)からなる剥離液に浸漬して剥離したが、下地の絶縁層は膨潤もせず、ITOの密着も良好であった(剥離液耐性良好)。

【0141】また、得られた上ITOのコンタクトホールの底での下ITO配線との密着も優れていたことからこの材料の現像残膜が無いことがわかる(現像性良

(21)

特開 2002-357901

40

*好)。本ポジ型感光性(熱硬化)樹脂溶液を容器に密閉し、50℃で4日間放置後、粘度の変化を測定したところ、全く変化がない、現像性にも変化が無いことが認められた(塗液経時安定性良好)。

【0142】【実施例6】実施例5の共重合体1を共重合体4に変更する以外は実施例5と同様にして、ポジ型感光性(熱硬化)樹脂溶液を作成し、同様に処理と評価を行った。実施例5と同様に現像性、剥離液耐性、経時安定性は良好であった。

【0143】【比較例8】実施例5における共重合体1をメタクリル酸/メタクリル酸ベンジルエステルの共重合体(共重合モル比は28/72、質量平均分子量≒3万)に変更し、新たに比較合成例3の化合物10.0質量部を添加する以外は実施例5と同様にしてポジ型感光性(熱硬化)樹脂溶液を作成し、同様に評価を行った。現像性は若干低下(解像性が10μm)し、また透明電極のパターン形成のためのフォトリソを剥離する際に、一部で絶縁層の膨潤に基づくITOの剥がれが認められた(剥離液耐性不良)。

【0144】【比較例9】比較例8における比較合成例3の化合物をベンタエリスリトールポリグリシジルエーテルに変更する以外は比較例8と同様にして、ポジ型感光性(熱硬化)樹脂溶液を作成し、同様に評価を行った。現像性、剥離液耐性は良好であったが、このポジ型感光性(熱硬化)樹脂溶液を容器に密閉し、50℃で4日間放置後、粘度の変化を測定したところ増粘しており塗布が不可能であった(塗液経時安定性不良)。

【0145】【実施例7】多層のポジ型感光性(熱硬化)樹脂層転写材料の作成とカラーフィルタ上への絶縁層形成(COA転写法)

厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを仮支持体上に、実施例3で用いた熱可塑性樹脂層形成用塗布液H1を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が20μmの熱可塑性樹脂層を設けた。次に、上記熱可塑性樹脂層上に実施例3で用いた中間層形成用塗布液B1を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が1.6μm厚の中間層を設けた。上記熱可塑性樹脂層及び中間層を有する仮支持体の上に、下記組成C7のポジ型感光性塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が2μmの感光性樹脂層を形成し、更にこの感光性樹脂層の上に、ポリプロピレン(厚さ12μm)の被覆シートを圧着して、多層のポジ型感光性(熱硬化)樹脂層転写材料を作成した。

【0146】

<ポジ型感光性熱硬化性層形成用塗布液の組成: C7>

・合成例1の共重合体1	21.0部
・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	30.0部
・1, 2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸-4-tert-ブチルフェニルエステル	10.0部
・フッ素系界面活性剤F176PF(大日本インキ(株)製)	0.25部

(22)

特開 2002-357901

41

42

- ・ピクトリアビューアブルーBOH
- ・2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-4-(N, N-ジエトキシカルボニ
ルメチルアミノ)-3-プロモフェニル]-s-トリアジン
- ・メチルエチルケトン

0. 225部

0. 45部

13. 0部

【0147】実施例3と同様にして下ITO基板上に膜厚1. 8 μm のブラックマトリックスと、各画素に20 μm φのサイズで傾斜角30度のコンタクトホールを開けたR、G、B画素を形成し、カラーフィルターを作成した。上記ブラックマトリックスとR、G、Bの画素を有するカラーフィルターの上に、ボジ型感光性(熱硬化)樹脂層形成材料から被覆シートを除去後、ラミネータを用いてボジ型感光性(熱硬化)樹脂層表面を重ねて積層し、仮支持体を除去後に絶縁性層形成用コンタクトホールパターンを有するフォトマスクを重ねて300 mJ/cm²のUV露光を行った。1質量%トリエタノールアミン水溶液を用いて熱可塑性樹脂層及び中間層を溶解除去した。この際、ボジ型感光性(熱硬化)樹脂層は実質的に現像されていなかった。

【0148】次いで、1質量%モノエタノールアミン水溶液を使用して露光部を除去することで現像した後で、1000 mJ/cm²の照射量で全面UV光照射し、180℃のオーブン中で1時間ベークした。全面露光され熱硬化処理されたボジ型感光性(熱硬化)樹脂層である絶縁層の膜厚は1. 3 μm で、鉛筆硬度は6H、誘電率は2. 8(1 kHz)であった。コンタクトホール部の形状は、底のサイズが8 μm φで傾斜角が28度で良好な楕円状であった(現像性良好)。また、実質的に無色透明であり、光透過率は350 nmの波長で95%であった。この上からITOのスパッタを行い、0. 2 μm 厚の透明導電性層を形成した。

【0149】この上にフォトレジストを塗布乾燥し、透明電極のパターンを有するマスクを重ねて露光し、現像後レジストに覆われていないITO部分を酸性エッチャントでエッチング後に、モノエタノールアミンとジメチルスルホキシド(質量比7: 3)の混合溶液を用い、80℃10分間浸漬する事によりフォトレジストを剥離したところ、フォトレジストは剥離され、絶縁層にはITOの剥がれも無く、膨潤によるシワなどの損傷も認められなかった(剥離液耐性良好)。また、この多層ボジ型感光性(熱硬化)樹脂層転写材料を50℃で4日間放置後に同様な処理を行ったが、現像性などの性能に変化が無いことが認められた(経時安定性良好)。

【0150】【実施例8】実施例7の塗布液C7中の共重合体1を共重合体4に変更する以外は実施例8と同様にして多層ボジ型感光性(熱硬化)樹脂層転写材料を作成し、同様に処理・評価を行った。実施例7と同様に現像性、剥離液耐性、経時安定性は良好であった。

【0151】【比較例10】実施例7の塗布液C7中の共重合体1をメタクリル酸/メタクリル酸ベンジルエステルの共重合体(共重合モル比は28/72、質量平均

分子量=3万)に変更し、新たに比較合成例1の化合物10. 0質量部を添加する以外は実施例7と同様にして多層ボジ型感光性(熱硬化)樹脂層転写材料を作成し、同様に評価を行った。現像性は良好であったが、透明電極のパターン形成のためのフォトレジストを剥離する際に、一部で絶縁層の膨潤に基づくITOの剥がれが認められた(剥離液耐性不良)。

【0152】【比較例11】比較例10における比較合成例1の化合物をノボラック型エポキシ樹脂に変更する以外は比較例10と同様にして、多層ボジ型感光性(熱硬化)樹脂層転写材料を作成し、同様に評価を行った。剥離液耐性は良好であったが、現像性は若干低下していた(解像性が12 μm に低下)。また、この多層ボジ型感光性(熱硬化)樹脂層転写材料を50℃で4日間放置後に同様な処理を行ったところ、現像が不可能になっていた(経時安定性不良)。

【比較例12】比較例10における比較合成例1の化合物を用いないこと以外は比較例10と同様にして多層ボジ型感光性(熱硬化)樹脂層転写材料を作成し、同様に評価を行った。現像性は良好であったが、透明電極のパターン形成のためのフォトレジストを剥離する際に、絶縁層の膨潤に基づくITOの剥がれが認められた(剥離液耐性不良)。

【発明の効果】本発明によれば、ボジ型或いはネガ型の何れの感光性樹脂組成物、特に感光性熱硬化樹脂組成物、又は感光性樹脂層転写材料、特に感光性熱硬化樹脂層転写材料においても、弱アルカリ性現像液による現像が可能で、解像度が高く、熱硬化処理後の剥離液耐性に優れたパターンが得られ、且つ感材の経時安定性にも優れた感光性樹脂組成物或いは転写材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の感光性(熱硬化)樹脂組成物を用いた、透明導電性配線版の製造方法を説明するための工程図である。

【図2】 本発明の感光性(熱硬化)樹脂層転写材料の断面図である。

【図3】 本発明に基づく多層の感光性(熱硬化)樹脂層転写材料の断面図である。

【符号の説明】

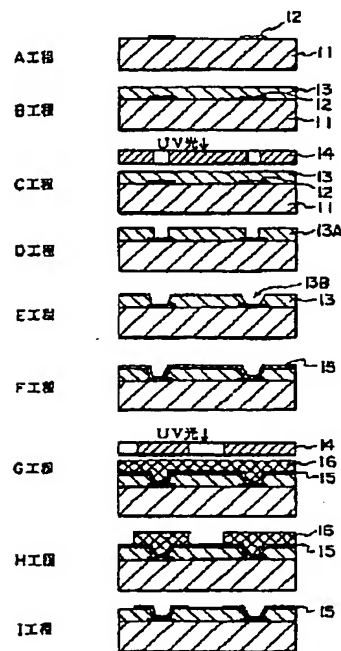
- A工程 …… ITO配線基板の準備
- B工程 …… 感光性(熱硬化)樹脂組成物層の形成
- C工程 …… マスクを介したパターン露光
- D工程 …… 現像
- E工程 …… ポスト露光とベーク
- F工程 …… ITO膜のスパッタによる形成

(23)

特開 2 0 0 2 - 3 5 7 9 0 1

43		44	
G工程	エッチングレジスト塗布乾燥、パター	* 1 6	エッチングレジスト
ン露光		2 1	仮支持体
H工程	エッチングレジスト現像	2 2	感光性（熱硬化）樹脂層
I工程	エッチングレジスト剥離	2 3	保護フィルム
1 1	ガラス基板	3 1	仮支持体
1 2	下ITOパターン	3 2	アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層
1 3	感光性（熱硬化）樹脂層	3 3	中間層
1 4	フォトマスク	3 4	感光性（熱硬化）樹脂層
1 5	上ITO	* 3 5	保護フィルム

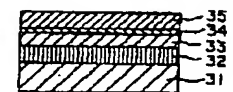
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 F	7/004	5 1 2	
	7/11	5 0 3	
	7/40	5 0 1	

(72)発明者 山本 瑞木
静岡県富士宮市中中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内

(24)

特開 2 0 0 2 - 3 5 7 9 0 1

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA10 AA11 AB11
AB13 AC01 AD01 AD03 BC13
BC42 BE01 CA00 CB14 CB41
DA35 FA29
2H048 BA48 BB08 BB28
2H096 AA28 AA30 BA05 BA10 CA05
EA02 HA01
4J100 AB02R AB03R AB04R AB07P
AC03R AC04R AG04R AG05R
AJ01Q AJ02Q AJ09Q AL03R
AL04R AL05R AL08P AL08R
AL09R AM02R AM15R AM17R
AM21P AM21R AN02R AQ08R
AQ12R BA05P BA20P BA27P
BA31P BA31R BA38P BC04P
BC04R BC43P BC43R BC79R
CA04 CA05 HE22 JA37